



TITLE:

ゲルにおける相分離とそれに伴う  
パターン(短期研究会「Dynamics of  
Complex Fluids : Mesoscopic  
Ordering and Transport」,研究会報  
告)

AUTHOR(S):

金木, 章郎; 弘津, 俊輔

---

CITATION:

金木, 章郎 ...[et al]. ゲルにおける相分離とそれに伴うパターン(短期研究会「Dynamics of Complex Fluids : Mesoscopic Ordering and Transport」,研究会報告). 物性研究 1989, 53(1): 53-60

ISSUE DATE:

1989-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93871>

RIGHT:

## ゲルにおける相分離とそれに伴うパターン

東工大 理 金木 章郎 弘津俊輔

## 序

高分子ゲル(溶媒と高分子網目とを混合した系)は一般の高分子溶液と異なり、大きさ・形状・境界条件などがゲルの状態を定める物理量に大きく影響を及ぼす。更に、ゲルの網目は剛性の存在を許す。これらの様々な条件がゲルの物性を複雑にしている。ゲルの不安定状態も例外でない。ここでは、ゲルの不安定性についてこれまでに行なってきたことを、まとまった形には程遠いが簡単に述べておきたいと思う。

## 1. ゲルの不安定性

Flory-Huggins型の自由エネルギー

$$F = F_0 + k_B T [n_s \ln(1 - \phi) + \chi n_s \phi] + \frac{3}{2} k_B T v (\alpha^2 - 1 - \ln \alpha)$$

ただし、

$n_s$ : 溶媒分子の数

$\phi$ : 体積分率

$\chi$ : 相互作用パラメータ  $\chi = \chi_1 \phi + \chi_2$

$\alpha$ : 変形の割合

を元にして、図1の相図が得られる<sup>1)</sup>。ゲルの平衡状態は、浸透圧  $\pi (\sim \frac{\partial F}{\partial n_s})$  が0になる

状態として求め、約34°Cで1次転移が起こるように、 $\chi_1$ 、 $\chi_2$ を定めた。また、不安

定領域は、 $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2}$  が負になる部分として求め、図の斜線部分である。ただし、この不安定

領域はshearの寄与は全く考えておらず、単純に体積弾性率の寄与のみを考慮して求めたものである<sup>2), 3)</sup>。この相図からも分かるように温度を上げることで平衡状態のゲルを不安定にすることができる。また、不安定になったゲルでは、最も早く成長する濃度揺らぎに対応した波長のパターンが成長し、光散乱実験を行なえば、そのパターンによる散乱極大の成長の様子を測定することもできる。

## 2. 試料・サンプルセル

ここで用いた試料は、溶媒がH<sub>2</sub>Oで溶質はpoly-N-isopropylacrylamide(NIPAと略記)で、厚さが0.4mm、面積は約1cm<sup>2</sup>のゲルである。これを図2のような厚さ0.5mmのプラスチックのスペーサーの両面をスライドガラスで密閉したセルに入れ使用した。

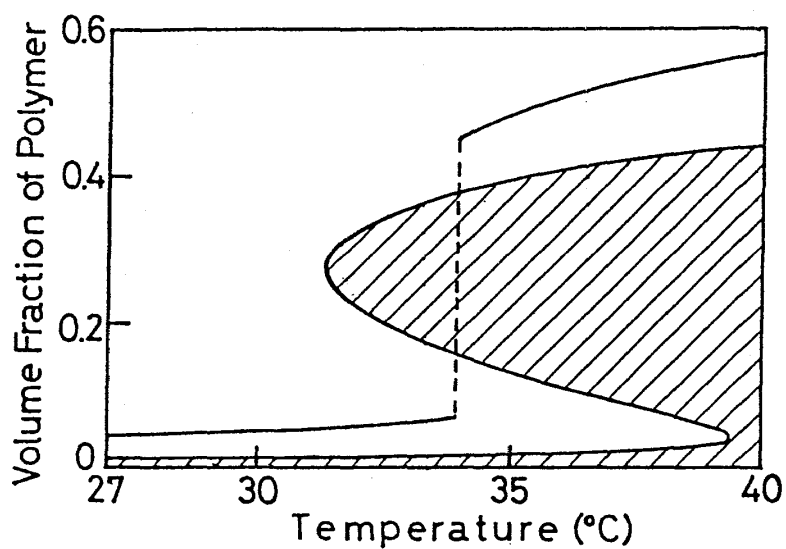


図1 ゲルの相図 斜線部分が不安定領域

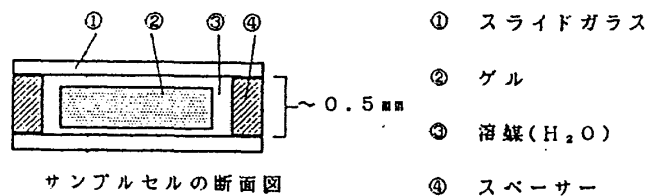


図2 サンプルセル

出発点温度は全て31.5(°C)

No.	終点温度(°C)	リングが 出る時刻(秒)	パターンが 出る時刻(秒)
1	33.7	930	1000
2	33.8	300	160
3	33.9	165	90
4	34.0	145	75
5	34.1	185	90
6	34.2	165	90
7	34.3	95	120
8	34.4	86	120
9	34.5	82	60
10	34.6	88	60
11	34.7	60	60
12	34.8	60	60

表1 12通りの温度ジャンプ

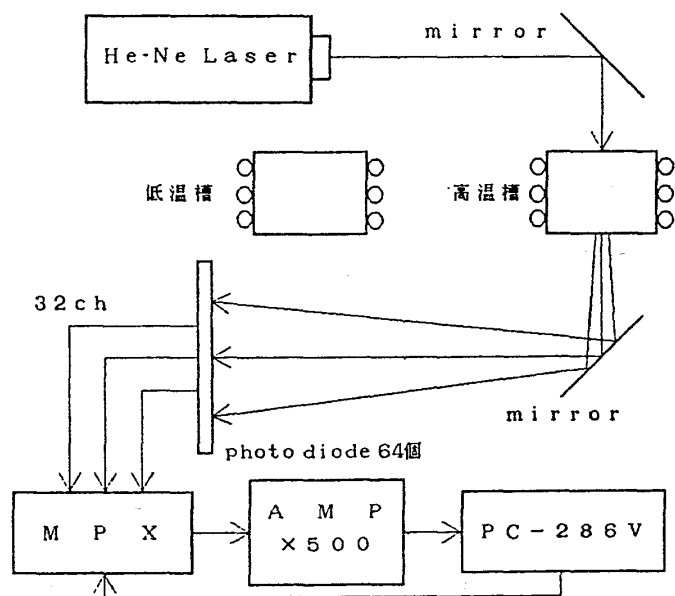


図3 散乱極大を測定する実験装置系

### 3. 散乱極大の測定及びパターンの観察

散乱極大は図3の装置で測定を行なった。サンプルは低温槽から高温槽に移すことで温度を上げ(このときを時間の原点にとる)、その高温槽内でのサンプルでレーザー光を散乱させ、2~3 m離れてセットしたphoto diode(64個のphoto diodeを2次元に配列したもの)でその散乱光を受け、その強度のデータをコンピュータに送り解析する。一方、パターンの成長の観察は、光学顕微鏡に直接ビデオカメラをセットし、その過程をテープに録画する方法をとった。

### 4. 散乱極大の測定結果

散乱極大・パターン共に表1に示したように、出発点温度は31.5℃、終点温度は12通りの温度ジャンプについて測定した。ここでは典型的な結果を示す。終点温度が33.8℃の場合(図4-1)では、温度を上げてから約300秒で約3000(1/cm)の波数の散乱極大が現れ始め、ゆっくりとした成長過程で600秒ぐらいかかって成長する。その後、散乱極大の波数はほとんど0となる。また、終点温度が34.7℃の場合(図4-2)では、60秒で散乱極大が現れ始める。このとき、最初に現れる散乱極大の波数は33.8℃と異なり約2000(1/cm)と小さい値である。そして、非常に速く成長し、約120秒ですでに波数はかなり小さくなってしまふことが分かる。さらに、この温度範囲では、ゲルは白濁してしまうため、その後レーザー光を通さなくなり散乱強度は0になる。一方、終点温度が34.0℃(図4-3)のときには、波数・強度共にほとんど成長しない(図4-1~図4-4の縦軸は共通)。さらに、図4-4のように温度ジャンプを2度行なった場合、つまり、始めに31.5℃→33.8℃のように温度を上げて、最初の散乱強度が成長しているその途中の500秒目で温度をさらに34.3℃まで上げると、温度を上げた直後しばらくの間そのまま成長するが、約590秒で一度散乱極大は消滅する。そして、新しく小さい波数(約800(1/cm))の散乱極大が現れ成長していく。これらの結果から、終点温度の34℃を境にして、不安定性が異なることが予想される。

### 5. 散乱極大・パターンの同時測定

ここまでは、散乱極大とパターンの測定を別個に行なってきた。表1にあるように、散乱極大とパターンの現れ始める時刻などで大体の対応はついていたが、温度を2度に分けた場合などの対応は非常に難しい。そこで、この独立した測定を同時に行なうことで完全に対応させることが可能となるので、k空間・実空間の同時測定を行なった。図5が実験装置系のブロック図である。前述の実験と同様に低温槽から高温槽に移し替えることでサンプルの温度を上げる。図中の高温槽で、レーザー光と白色光とを同時に入射する。レーザー光はサンプルに対して垂直に、白色光はやや斜めに入射する。そして、それぞれの散

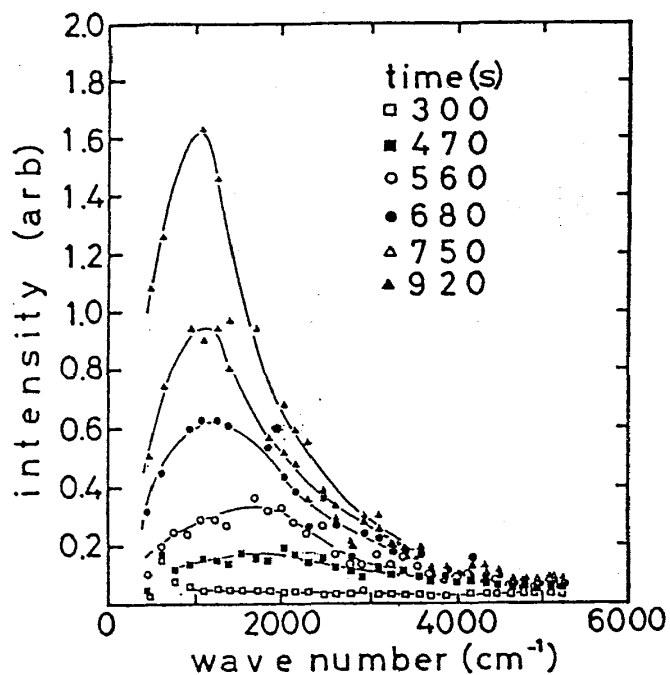


図 4-1 波数-強度 31.5 °C → 33.8 °C

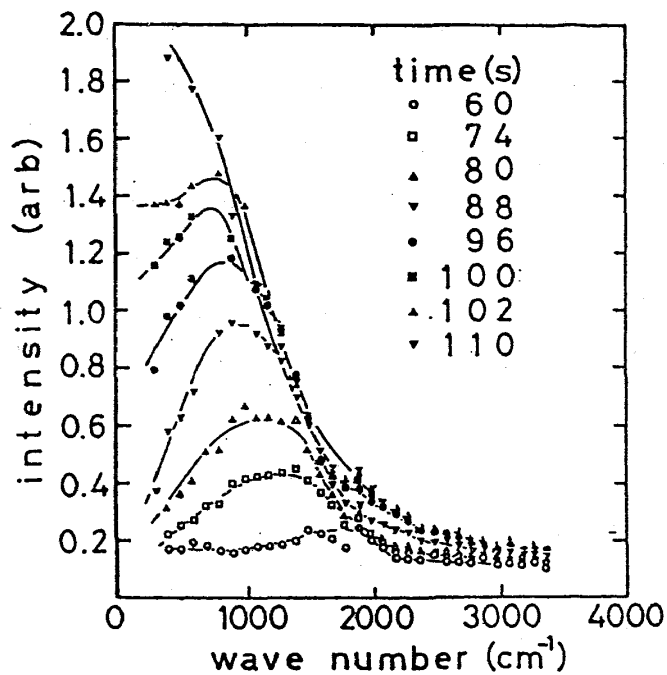


図 4-2 波数-強度 31.5 °C → 34.7 °C

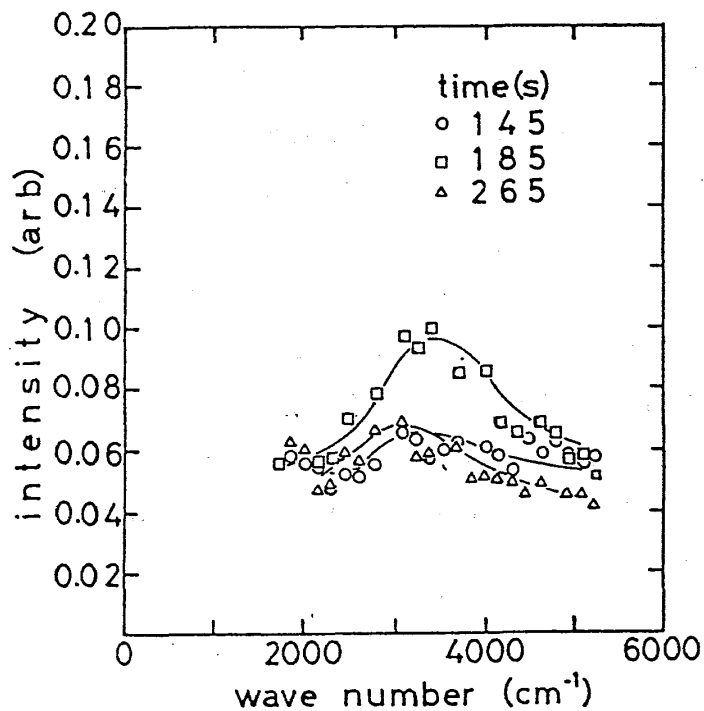


図 4-3 波数-強度 31.5 °C → 34.0 °C

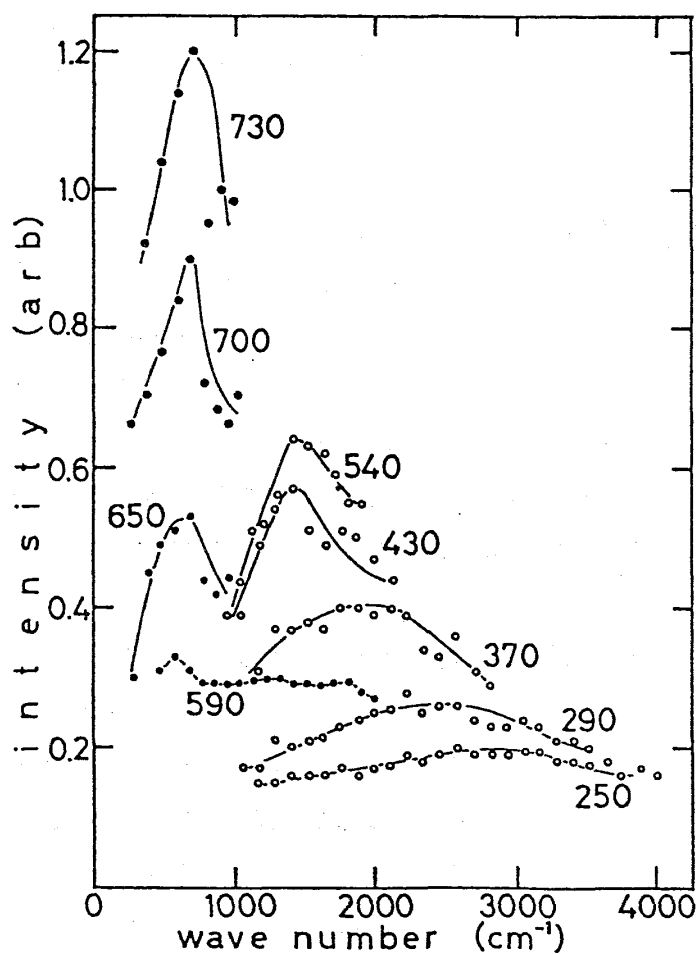


図 4-4 波数-強度 31.5 °C → 33.8 °C → 34.3 °C

グラフ内の数字は時間(秒)

500秒目で温度を34.3 °Cに上げた

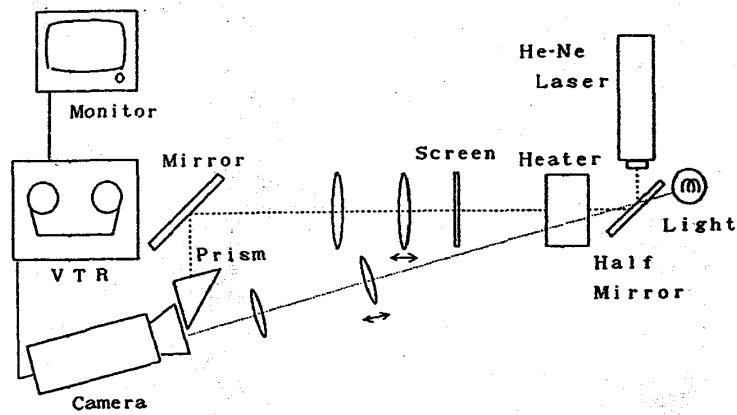


図5  $k$  空間・実空間 同時測定の実験装置系



図6-1-a 31.5°C→33.8°C 15分

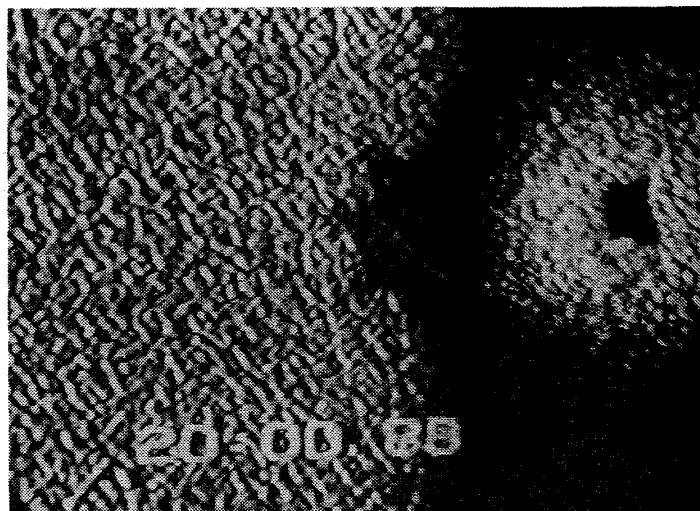


図6-1-b 31.5°C→33.8°C 20分

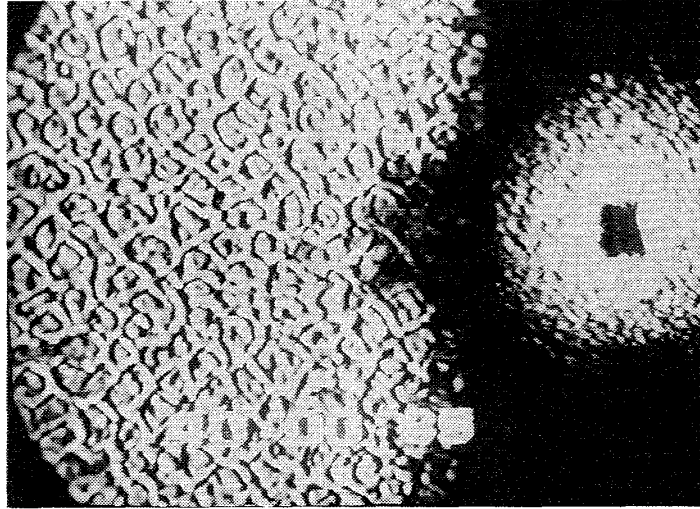


図 6-1-c 31.5℃→33.8℃ 40分

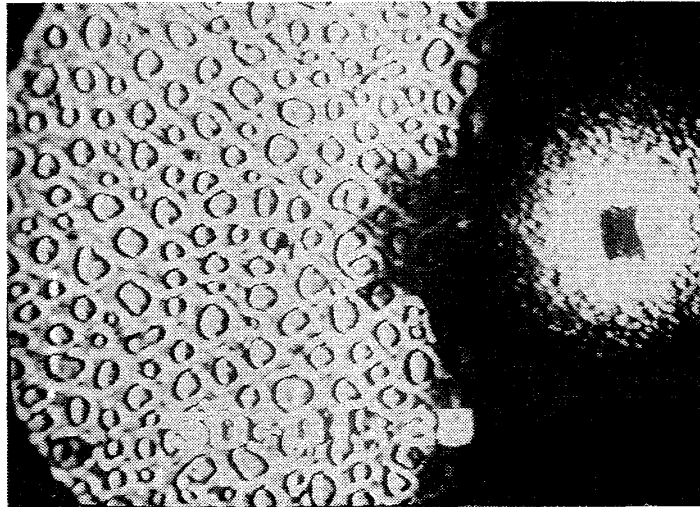


図 6-1-d 31.5℃→33.8℃ 50分

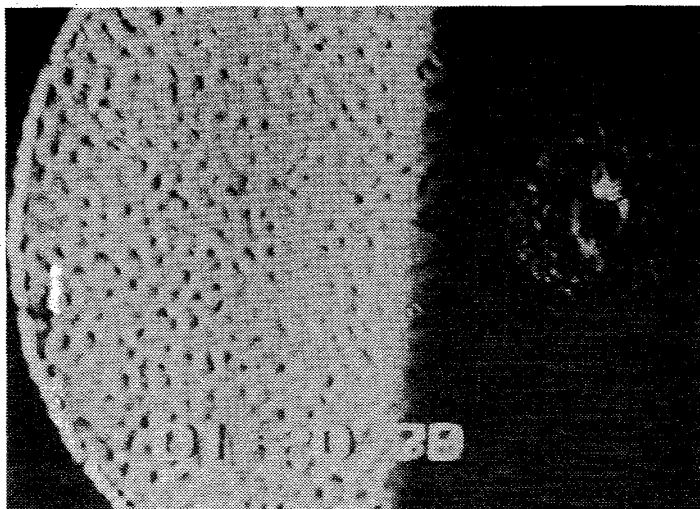


図 6-2-a 31.5℃→34.7℃ 1分20秒

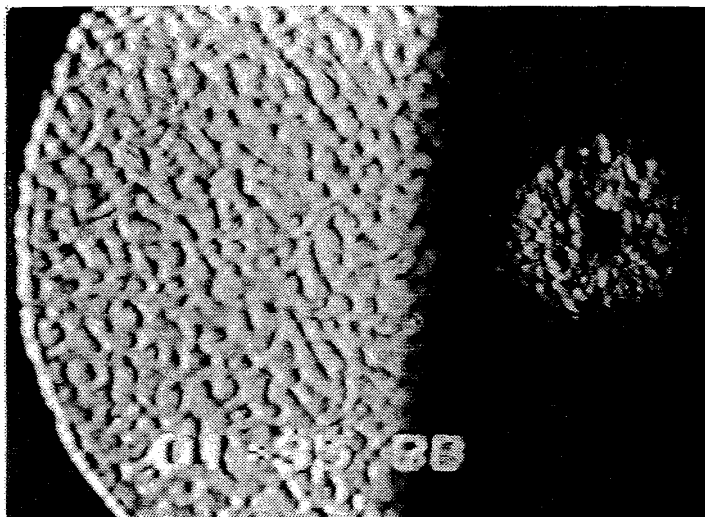


图 6-2-b  $31.5^{\circ}\text{C} \rightarrow 34.7^{\circ}\text{C}$  1分35秒

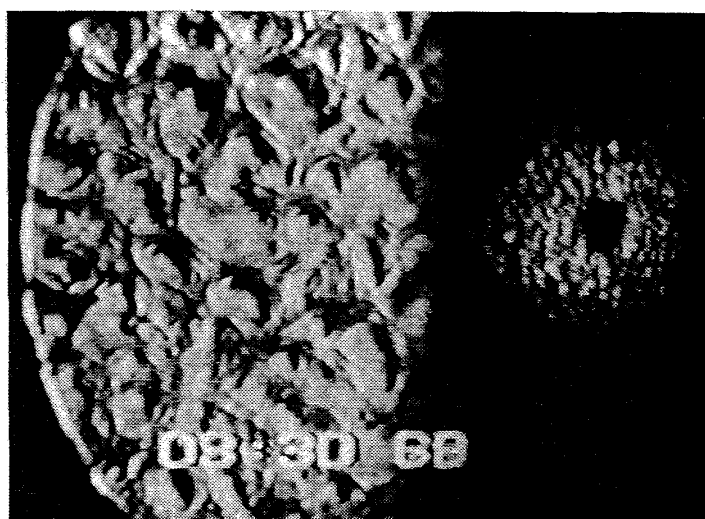


图 6-2-c  $31.5^{\circ}\text{C} \rightarrow 34.7^{\circ}\text{C}$  3分30秒

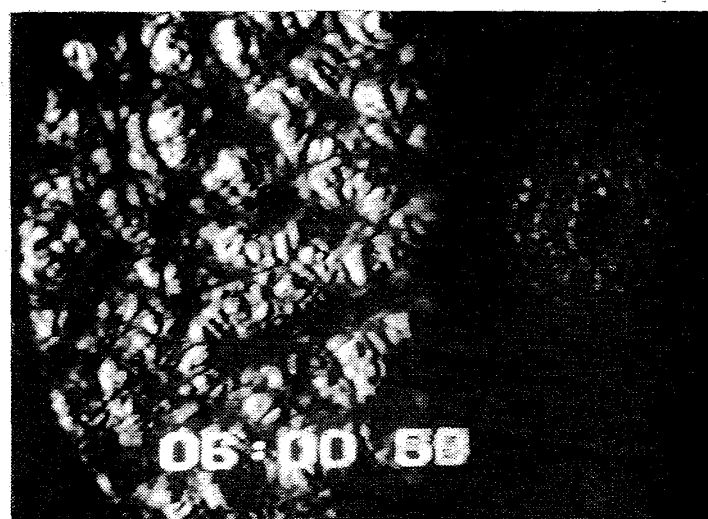


图 6-2-d  $31.5^{\circ}\text{C} \rightarrow 34.7^{\circ}\text{C}$  6分



乱光を拡大・ピントの調整を行ってからビデオカメラに同時に入射してテープに記録する。この方法により、生じた散乱極大はどのようなパターンのもとで生じているのかを説明することができる。

## 6. 同時測定の結果

図6-1～図6-2が同時測定の結果である。温度ジャンプは前と同様に出発点温度は全て31.5℃である。そして、まず終点温度が33.8℃の場合は、図6-1-a～6-1-dである。温度を上げてから9分ぐらいで細く連続したパターンが生じ散乱極大も現れ始め、ゆっくりと成長していく(15分, 20分)。さらに、40分ぐらいになると細かったパターンが太く広がってくる。50分ぐらいでは、古い相が泡のようなパターンとなり、このころになると散乱極大はほとんど直接光の方に寄ってしまう。この後、パターンは1度消えかかるが、粗いパターンが成長して、ある程度まで粗くなった後、消滅していき新しい平衡状態になる。次に、終点温度が34.7度的时候には(図6-2-a～6-2-d)、約1分で粗めのパターンが現れ始め、散乱極大も現れ始める。非常に速く進行し、1分40秒になると散乱極大は直接光の方にかなり寄り、パターンも粗視化が激しい。6分程度でゲルの白濁が始まり、実空間・k空間共に光が通らなくなる。さらに、温度ジャンプが2度の場合についても実行した<sup>4)</sup>。以上のことから、終点温度が34℃の上と下とでは、散乱極大を発生させるパターン自体が異なっていることが明らかになった。このことから34℃の上と下で不安定性の機構が異なることが考えられる。

## 7. 結び

現時点ではNIPAゲルが不安定になる温度範囲とそのときの大まかな様子が分かったに過ぎず、不安定状態での微視的な様子が不明である。始めにも述べたように、ゲルの物性を定める条件は普通の2成分溶液と異なる部分が多く、不安定状態を調べる際にもゲルの特徴を踏まえたものでなければならないと考えられるが、現段階では実験上の難しさから、これまでに2成分溶液で行なわれてきた不安定性の実験と同等のものを行ってきたに過ぎない。今後は高分子溶液には無いゲルの特質をとり入れた実験、特に、不安定状態での表面の形状の様子及び外部応力下での不安定性などを調べていかねばならない。

### (参考文献)

- 1) S. Hirotsu and A. Kaneki : Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter  
Y. Komura and H. Furukawa, eds (Plenum, New, York 1988)
- 2) K. Sekimoto and K. Kawasaki : J. Phys. Soc. Jpn. 56(1987)2997
- 3) A. Onuki : J. Phys. Soc. Jpn. 57(1988)699
- 4) 金木, 弘津 : 日本物理学会1989年秋の分科会 講演 (講演番号 6 p-P-5)